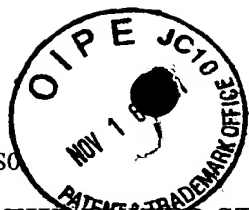


Docket No. -214967USO



GAU 1624 #2
11/28/00
RECEIVED
NOV 21 2001
TECH CENTER 1600/2900

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hisao IKEDA, et al.

GAU: 1624

SERIAL NO: 09/973,766

EXAMINER:

FILED: October 11, 2001

FOR: METHOD FOR REDUCING AN ORGANIC SOLVENT REMAINING IN BETA-FORM TRIS-(2,3-EPOXYPROPYL) - ISOCYANURATE CRYSTALS

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-311505	October 12, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED
NOV 21 2001
TECH CENTER 1600 000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-311505

出 願 人

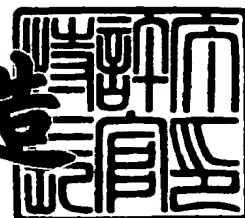
Applicant(s):

日産化学工業株式会社

2001年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3087877

【書類名】 特許願

【整理番号】 4142000

【提出日】 平成12年10月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07D251/34

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社中央研究所内

 【氏名】 池田 久男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社中央研究所内

 【氏名】 軍司 康弘

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会
社中央研究所内

 【氏名】 日高 基彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 藤本 修一郎

 【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005212

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体中の残留有機溶媒の低減化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記（A）、（B）、（C）、及び（D）工程：

（A）工程：シアヌール酸とエピクロルヒドリンを反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて脱塩酸する事によってトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する反応溶液を得る工程、

（B）工程：（A）工程で得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを溶媒に溶解する工程、

（C）工程：（B）工程で得られた液状物を、20℃/hr以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程、及び

（D）工程：（C）工程で得られた結晶体を洗浄及び乾燥する工程、からなる α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを2～15重量%の割合で結晶体内部に包含する β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体の製造方法。

【請求項2】 下記（A）、（B）、（C'）、及び（D）工程：

（A）工程：シアヌール酸とエピクロルヒドリンを反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて脱塩酸する事によってトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する反応溶液を得る工程、

（B）工程：（A）工程で得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含有する反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを溶媒に溶解する工程、

（C'）工程：（B）工程で得られた液状物に、その液状物が飽和溶液を形成する温度より5～20℃低い温度で種晶を加え、その液状物を20℃/hr以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程、及び

(D) 工程: (C') 工程で得られた結晶体を洗浄及び乾燥する工程、からなる α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート を 2 ~ 15 重量 % の割合で結晶体内部に包含する β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 結晶体の製造方法。

【請求項 3】 (A) 工程が、(a) シアヌール酸 1 モル、(b) エピクロルヒドリン 5 ~ 180 モル、及び (c) 触媒として第 3 級アミン、第 4 級アンモニウム塩、第 4 級アンモニウム塩基、トリ置換ホスフィン、及び第 4 級ホスフォニウム塩よりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 0.001 ~ 0.1 モルを反応して得られた反応溶液に、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを 2 ~ 6 モル加えて脱塩酸後、アルカリ金属塩を除去してトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート を含有する反応溶液を得る工程である請求項 1 又は請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 (B) 工程でトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを溶解する溶媒が、アセトニトリル、トルエン、ジオキサン、又はジメチルホルムアミドである請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 (C') 工程が、(B) 工程で得られた液状物を飽和溶液が形成される温度以上に昇温し、その後飽和溶液を形成する温度より 5 ~ 20 °C 低い温度に冷却してから種晶を加える工程である請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 (C') 工程の種晶の添加が、下記式 (1) 及び (2)

【数 1】

$$1 \times 10^{10} \geq T \geq 1 \times 10^2 \quad \text{式 (1)}$$

【数 2】

$$T = 1.4 \times 10^{12} (m / (M \times D^3)) \quad \text{式 (2)}$$

〔但し、T は溶液中のトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 重量あたりに添加する種晶の個数 (個/g)、m は種晶添加重量 (g)、D は種晶の平均粒子径であり 2 ~ 300 μ m、M は反応液中のトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 重量 (g) である。〕を満たす請求項 2 乃

至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 (C') 工程で添加する種晶が、 β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート、又は β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートと α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの混合物である請求項 2 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】 (C) 工程又は (C') 工程の液状物を徐冷する過程で、液状物に超音波を加える請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】 (D) 工程の洗浄が、 α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートに対して 20℃ で 0.5 g / 100 g 以上の溶解度を有し、且つ β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートに対して 20℃ で 0.5 g / 100 g 未満の溶解度を有する溶媒を、 β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体に対して 0.5 ~ 10 重量倍用いる請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 (C) 工程又は (C') 工程で得られた結晶体の平均粒子径が 20 ~ 500 μ m であり、且つ (D) 工程で常圧又は減圧下に気流中で 120 ~ 140℃ の温度で乾燥を行う請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】 (C) 工程又は (C') 工程で得られた結晶体の平均粒子径が 10 ~ 20 μ m であり、且つ (D) 工程で常圧又は減圧下に気流中で 40 ~ 120℃ の温度で乾燥を行う請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体及びその製造に関するものであり、結晶体の表面に存在しアルコールに抽出される形態の α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含量が 2 重量% 以下でかつ、人体及び電子材料用途に好ましくないエピクロルヒド

リンや有機溶媒を 1 0 0 0 p p m 以下に低減した高純度の製品として効率よく製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年のソルダーレジスト材料に対する要求特性、例えば密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性の高まりから現在、感光性のプレポリマーと熱硬化性樹脂を併用したソルダーレジストインキ組成物が使用されている。つまり、感光性プレポリマーによってソルダーレジストパターンを形成させた後、熱硬化によって上記要求特性を満たそうとしている。さらに昨今のエレクトロニクス機器の軽量小型化に伴うプリント配線基板の高密度化、部品の表面実装化に対するソルダーレジストパターン形成時の低にじみ化および回路間への埋め込み性の精密化などの要求性が高まっている。そのためソルダーレジストインキに併用される熱硬化樹脂は、耐溶剤性の高い、微粒状の固体エポキシが望まれる。

【 0 0 0 3 】

以上のような要求特性を満たす固体エポキシとしてトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートが挙げられる。トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートには、不斉炭素が3つ存在し、その不斉炭素が3つとも揃った（2R，2' R，2" R）－トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートと（2S，2' S，2" S）－トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの等モルの混合物である結晶は一般にβ型結晶と呼ばれ、150℃程度の高融点型結晶を与えることが知られている。これはこの2種の鏡像異性体同士が一对で強固な6個の水素結合を持つ分子格子となり、結晶格子を形成しているためである。一方、3つの不斉炭素のうち1つだけ光学異方性の異なる（2R，2R，2S）－トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートと（2S，2S，2R）－トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートの混合物からなる結晶は、一般にα型結晶と呼ばれ上記のような結晶構造ではないために100℃程度の低い融点しか与えない。β型のトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶は、融点が高いだけでなく、各種溶媒に対する溶解性がきわめて低い為に異種化合物や反応性

高分子の架橋剤として一液型の反応性混合物として用いた際、強制的に硬化するまでの保存時の反応が進行しない。これまでに電気、電子材料用途、例えば光硬化・熱硬化併用型のソルダーレジストインキ組成物に使用されている。

【0004】

液状エポキシ組成物は溶媒にエポキシ化合物の一部が溶解するため保存中に増粘したり、感光性プレポリマーとからみつきの生じるため未露光部分を洗い流す時の溶出不良となる恐れがある。特公平7-17737号では β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート（難溶性エポキシ化合物として使用している。高融点で難溶性である β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート微粒子は、感光性プレポリマーに包まれた状態にあり、未露光部分の感光性プレポリマーの溶解性を低下させることもない。また、有機溶剤に難溶性であるため露光部は現像液に侵されにくく、感度低下を生じることはない。さらに、ソルダーレジストインキ組成物の保存安定性にも優れる。

【0005】

ところで従来、トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートから β 型のトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートと α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを分割製造する方法としては、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを比較的良く溶解し、 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを溶解し難い溶媒、例えばメタノールなどのアルコール類を用いた分割方法があった。例えば、ジャーナル オブ サーマル アナリシス (Journal of Thermal Analysis) Vol.36(1990)第1819頁ではメタノール溶媒を使用して分割している。また、プラステ ウンド カウテスチュク (Plaste und Kautschuk) 23 Jahrgang Heft 4/1975 ではまず、メタノール溶媒を使用して β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを分割した後、 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートをクロロホルムで精製している。さらに高分子論文集47巻, No.3(1990)第169頁では合成して得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートをメタノールに投入し、加熱、攪拌して未溶解分を濾別、得られた未溶解物をメチルエチルケトンで再結晶して β 型トリスー（

2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート)の結晶を得ている。

【0006】

このような分割方法で得られた β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート)の多くは結晶成長し難く、粒子径が小さいため、濾過工程において濾過作業を著しく困難にする。そのため再結晶で得られる結晶が細かすぎるのは好ましくない。

【0007】

また、以上のような分割方法の1回の分割操作では β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶中に再結晶溶媒や含塩素不純物、その他の不純物を包含し易いため、さらに再結晶するか結晶を一度、溶融するなどして除去する必要がある。特に残留有機溶媒が十分に除去されないとソルダーレジスト材料等に用いられた場合、プリント配線基板表面に溶媒の揮発した空孔が生じ、本来のレジスト材の特性を十分に発揮できない。また、表面平滑性が必要な用途では問題を生じる場合がある。更に、残留有機溶媒がハロゲン化炭化水素の場合、電子材料用途では好ましくない。さらに残留有機溶媒がプロトン性有機溶媒の場合、組成物の保存安定性がプロトンにより損なわれる場合がある。

【0008】

特公昭48-24039号では、シアヌール酸とエピクロルヒドリンとを反応させたイソシアヌール酸のクロルヒドリンエステルを、アルカリで脱塩酸して生じるアルカリ金属塩化物を分離し、得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートのエピクロルヒドリン溶液を濃縮してトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート濃度50~60%にした後、20~25℃に冷却してシアヌール酸基準収率27%でトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート)の結晶を得ている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

公知の製法で得られるトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートは α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート及び β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを3:1で含むこと

が知られている。

【0010】

特公昭48-24039号の反応段階で存在する β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートシアヌール酸基準収率は20%以下であると予想でき、更に、晶析後の段階ではシアヌール酸基準収率で19%以下であると予想できる。しかしながら特公昭48-24039号で得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体は、シアヌール酸基準収率で27%であることから計算すると、得られた結晶体の α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの割合は少なくとも $(27\% - 19\%) / 27\% \times 100 = 30\%$ と考えられる。我々が行った追試実験の結果も α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有量が30%以上の結果が得られた。特公昭48-24039号で得られた結晶には多くの α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートが β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶の表面に付着しているか、単独結晶として存在すると考えられる。

【0011】

従って、以上の方法では、アルコールに抽出される形態の α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを多量に含み、更には、結晶体内部にエピクロルヒドリンなどを数千ppm包含されるという問題がある。つまり、先に述べたようにアルコールに可溶性である α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートが、 β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶の表面に存在したり、単独に存在するため、ソルダーレジスト組成物中に溶解して保存安定性を低下させたり、現像性を低下させる問題がある。さらにエピクロルヒドリンは人体に有害であるだけでなく、電子材料用途に有害な加水分解性塩素で構成されているため極力少ない方が望ましい。

【0012】

また、エピクロルヒドリンを反応溶媒とする反応溶液からの晶析によりトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの結晶体を得る方法では、多量のエピクロルヒドリンを溶媒として取り扱うため操作上以下の安全性の問題

がある。即ち、溶解状態で種晶を投入する際にエピクロルヒドリンを蒸気に曝される恐れがあること。また結晶体濾過工程で発生するフィルターの目詰まりを修復する作業の際、エピクロルヒドリンの蒸気に曝される恐れがあることである。

【 0 0 1 3 】

また、高度の品質を要求する分野では加水分解性塩素が極力少ないことが要求されるが、エピクロルヒドリンで晶析するため結晶体内部にエピクロルヒドリンが包含されやすく例えば 1 0 0 p p m 以下に低減させることは容易ではない。

【 0 0 1 4 】

本願発明は再結晶法で得られた β 型トリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体、特に β 型トリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体の残留有機溶媒をきわめて低くする方法を提供しようとするものである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本願発明は第 1 観点として、下記 (A) 、 (B) 、 (C) 、及び (D) 工程：

(A) 工程：シアヌール酸とエピクロルヒドリンを反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて脱塩酸する事によってトリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレートを含有する反応溶液を得る工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られたトリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレートを含有する反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレートを溶媒に溶解する工程、

(C) 工程：(B) 工程で得られた液状物を、 $20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程、及び

(D) 工程：(C) 工程で得られた結晶体を洗浄及び乾燥する工程、からなる α 型トリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレートを 2 ~ 1 5 重量% の割合で結晶体内部に包含する β 型トリスー (2 , 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体の製造方法、

第 2 観点として、下記 (A) 、 (B) 、 (C') 、及び (D) 工程：

(A) 工程：シアヌール酸とエピクロルヒドリンを反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて脱塩酸する事によってトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含む反応溶液を得る工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含む反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを溶媒に溶解する工程、

(C') 工程：(B) 工程で得られた液状物に、その液状物が飽和溶液を形成する温度より5～20℃低い温度で種晶を加え、その液状物を20℃/hr以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程、及び

(D) 工程：(C') 工程で得られた結晶体を洗浄及び乾燥する工程、からなるα型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを2～15重量%の割合で結晶体内部に包含するβ型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体の製造方法、

第3観点として、(A) 工程が、(a) シアヌール酸1モル、(b) エピクロルヒドリン5～180モル、及び(c) 触媒として第3級アミン、第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩基、トリ置換ホスフィン、及び第4級ホスフォニウム塩よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物0.001～0.1モルを反応して得られた反応溶液に、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを2～6モル加えて脱塩酸後、アルカリ金属塩を除去してトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含む反応溶液を得る工程である第1観点又は第2観点に記載の製造方法、

第4観点として、(B) 工程でトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを溶解する溶媒が、アセトニトリル、トルエン、ジクロロエタン、ジオキサン、又はジメチルホルムアミドである第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第5観点として、(C') 工程が、(B) 工程で得られた液状物を飽和溶液が形成される温度以上に昇温し、その後飽和溶液を形成する温度より5～20℃低い温度に冷却してから種晶を加える工程である第2観点乃至第4観点のいずれか

一つに記載の製造方法、

第 6 観点として、(C') 工程の種晶の添加が、下記式 (1) 及び (2)

【0 0 1 6】

【数 3】

$$1 \times 10^{10} \geq T \geq 1 \times 10^2 \quad \text{式 (1)}$$

【0 0 1 7】

【数 4】

$$T = 1.4 \times 10^{12} (m / (M \times D^3)) \quad \text{式 (2)}$$

〔但し、T は溶液中のトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート重量当りに添加する種晶の個数 (個/g)、m は種晶添加重量 (g)、D は種晶の平均粒子径であり 2 ~ 300 μm 、M は反応液中のトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート重量 (g) である。〕を満たす第 2 観点乃至第 5 観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第 7 観点として、(C') 工程で添加する種晶が、 β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート、又は β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートと α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの混合物である第 2 観点乃至第 6 観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第 8 観点として、(C) 工程又は (C') 工程の液状物を徐冷する過程で、液状物に超音波を加える第 1 観点乃至第 7 観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第 9 観点として、(D) 工程の洗浄が、 α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートに対して 20℃ で 0.5 g / 100 g 以上の溶解度を有し、且つ β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートに対して 20℃ で 0.5 g / 100 g 未満の溶解度を有する溶媒を、 β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体に対して 0.5 ~ 10 重量倍用いる第 1 観点乃至第 8 観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第 10 観点として、(C) 工程又は (C') 工程で得られた結晶体の平均粒子径が 20 ~ 500 μm であり、且つ (D) 工程で常圧又は減圧下に気流中で 120 ~ 140℃ の温度で乾燥を行う第 1 観点乃至第 9 観点のいずれか一つに記載の

製造方法、及び

第11観点として、(C)工程又は(C')工程で得られた結晶体の平均粒子径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、且つ(D)工程で常圧又は減圧下に気流中で $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で乾燥を行う第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本願発明で得られる α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体は、その平均粒子径として $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である。 β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体の内部に存在する α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有量は、(α 体)/(α 体+ β 体)の比率で $2 \sim 15$ 重量%、好ましくは $4 \sim 13$ 重量%である。

【0019】

本願発明で得られる β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体の表面又は単独に存在する α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの含有量の測定方法としては、例えば溶媒抽出法があり、 α 型に対して β 型は有機溶媒に対する溶解性が非常に小さいために精度良く測定することが可能である。ここで用いられる有機溶媒としては例えばメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒が挙げられる。

【0020】

また、結晶全体の α 型と β 型の比率の測定方法としては、例えば $^1\text{H-NMR}$ 、IR或いは光学分割用カラムでのHPLCによる方法がある。光学分割用カラムとしては、固定相にアミロースあるいはセルロース誘導体を用いる事によって効率的に分割でき、精度良く測定することが可能である。

【0021】

本願発明の β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体中に包含される α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレ

ートは、2～15重量%の割合であり、この分析方法としては本願に記載した方法に限られるものではない。

【0022】

β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体の内部に包含される α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートは、メタノール等の有機溶媒によって抽出されることがないため、エポキシ樹脂組成物とした際に β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体から溶出することがない。

【0023】

本願発明の β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体の製造方法において、（A）工程はシアヌール酸とエピクロルヒドリンを反応させてシアヌール酸のエピクロルヒドリン付加体を生成し、続いて脱塩酸することによってトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含む反応溶液を得る工程である。更に詳細には、（A）工程は、（a）シアヌール酸1モル、（b）エピクロルヒドリン5～180モル、及び（c）触媒として第3級アミン、第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩基、トリ置換ホスフィン、及び第4級ホスフォニウム塩よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物0.001～0.1モルを反応して得られた反応溶液に、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを2～6モル加えて脱塩酸後、アルカリ金属塩を除去してトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを含む反応溶液を得る工程である。

【0024】

（A）工程でシアヌール酸にエピクロルヒドリンを付加させる触媒としては特に限定されるものではないが、例えば第3級アミン、第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩基、トリ置換ホスフィン、及び第4級ホスフォニウム塩が挙げられ、シアヌール酸1モルに対して触媒を0.001～0.1モル使用することが好ましい。触媒の例として、第3級アミンとしては、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N，N'-ジメチルピペラジン等が挙げられる。また、第4級アンモニウム塩としてはテトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルア

ンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が挙げられ、ハライドとしてはクロライド、ブロマイド、アイオダイド等が挙げられる。また第4級アンモニウム塩基としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。またトリ置換ホスフィンとしては、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等が挙げられ、第4級ホスフォニウム塩としてはテトラメチルホスフォニウムハライド、テトラブチルホスフォニウムハライド、メチルトリフェニルホスフォニウムハライド、エチルトリフェニルホスフォニウムハライド等が挙げられ、ハライドとしてはクロライド、ブロマイド、アイオダイド等が挙げられる。ここで挙げた化合物のうち、なかでも第4級アンモニウム塩、第4級ホスフォニウム塩は、より穏和な条件下で副反応が少なく効率的に反応が進行するので好ましい。特に好ましくは第4級アンモニウム塩であり、中でもテトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライドで、ハライドとしてはクロライド、ブロマイドを用いることによって副反応がより抑えられ、反応後の触媒の除去も水洗によって容易に取り除けることから好ましい。

【0025】

さらに(A)工程では、続いて脱塩酸する事によってトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを含む反応溶液が得られる。この脱塩酸反応で用いられる薬剤としては特に限定されるものではないが、例えばアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートが挙げられ、シアヌール酸1モルに対してアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラートを2~6好ましくは2.5~4モルの範囲で使用する事が好ましい。上記のアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられ、アルカリ金属アルコラートとしてはナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、カリウムエチラートが挙げられる。この様に生成したトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートには β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートと α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを重量比1:3の割合で含んでいる。

【0026】

(B) 工程では、(A) 工程で得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを含む反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートを溶媒に溶解する工程である。

【0027】

(A) 工程で得られた反応溶液に、リン酸二水素ナトリウム水溶液や、水で洗浄することにより反応溶液を精製する事ができる。反応溶液の洗浄により当該反応溶液に含まれているアルカリ金属ハロゲン化物、残存触媒、残存アルカリ金属水酸化物、その他不純物などが反応溶液から、接触した水層に移行し、精製された反応溶液が得られる。

【0028】

精製された反応溶液はエピハロヒドリンを蒸発させて液を濃縮することができる。例えば通常の蒸留器、回転式蒸発機、フラッシュエバポレーター、流下フィルム式蒸発機などを使用する方法により容易に行う事ができる。好ましくは形成される反応溶液の塗膜は、塗布具により、100～165℃の温度に加熱された気体表面に30～500ミクロン、好ましくは100～450ミクロンの厚さで形成される。そして減圧下、好ましくは5 mmHg以下の蒸発成分の圧力下において、この塗膜からエピクロルヒドリンを蒸発させることにより、塗膜中のこの蒸発成分濃度を短時間に低下させることができる。エピクロルヒドリン濃度が100 ppm以下、特に10 ppm以下であるような実質的にこの蒸発成分を含有しない液状の膜は、形成された塗膜をそのまま加熱してこの蒸発成分を蒸発させる方法によっても得られる。更に効率のよい方法は、基体表面、好ましくは垂直面に、縦方向及び横方向に十分な広がりをもって、30～500ミクロン、好ましくは100～450ミクロンの厚さで、反応溶液又はその濃縮液の塗膜を、その一端からその対向端、好ましくは上端から下端に向かって順次蒸発成分濃度が低下するように形成させること、この塗膜から5 mmHg以下の減圧下、例えば0.1～5 mmHgの蒸発成分の圧力下100～165℃、好ましくは120～160℃の温度で蒸発成分の蒸発を起こさせること、及び最も高い蒸発成分濃度

を有する塗膜上の一端に反応溶液又はその濃縮液を、連続的に少量ずつ供給すると共に上記塗膜からの蒸発と膜厚維持下の液を徐々に対向端へ向かって移動させながら、対向端から低下した蒸発成分濃度を有する液状物を、連続的に回収することからなる方法により反応溶液又はその濃縮液から効率よく蒸発成分を除去することができる。

【 0 0 2 9 】

得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートは、アセトニトリル、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶解することができる。

【 0 0 3 0 】

（B）工程で、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含有する溶液の固形分濃度は10重量％～80重量％、好ましくは20重量％～70重量％に調製する。

【 0 0 3 1 】

この濃度が低すぎると容積効率が低く、一回の処理で十分な得量が得られない。

【 0 0 3 2 】

逆にこの濃度が高すぎても温度変化に対する溶解度の変化も大きいため急激な晶析が起こり易く、 α 型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを取り込み易く好ましくない。

【 0 0 3 3 】

（C）工程では、（B）工程で得られた液状物を、20℃／hr以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程である。

【 0 0 3 4 】

また（C'）工程として、（B）工程で得られた液状物に、その液状物が飽和溶液を形成する温度より5～20℃低い温度で種晶を加える、その液状物を20℃／hr以内の冷却速度で徐冷して濾過し結晶体を得る工程を選択する事もできる。

【 0 0 3 5 】

この晶析に必要な冷却温度範囲を保持する必要性は、晶析された β 型結晶体中に α 体を選択的に適当量含有させるためである。

【 0 0 3 6 】

(C') 工程では、(B) 工程で得られた液状物に、その液状物が飽和溶液を形成する温度より $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 低い温度で種晶を加える。種晶を加えないで晶析させた場合は冷却過程で過飽和状態が続き、冷却の後半に一気に晶析が起き、晶析溶媒や α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートなどの不純物の取り込みによる純度の低下を招くことがあるので、種晶を加えない場合は冷却速度を小さくする必要がある。

【 0 0 3 7 】

また、(C') 工程では、種晶を加える前に飽和溶液を形成する温度以上に溶液を加熱して、溶液中のトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを十分に溶解してから、飽和溶液を形成する温度より $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 低い温度に徐冷して種晶を加えることができる。この方法では得られる結晶体の粒子径が均一となるので、濾過性等において好ましい。

【 0 0 3 8 】

(C') 工程の種晶の添加は、下記式(1)及び(2)

$$1 \times 10^{10} \geq T \geq 1 \times 10^2 \quad \text{式(1)}$$

$$\begin{aligned} T &= 10^{12} m / (M (4/3) \pi (D/2)^3 d) \\ &= 1.4 \times 10^{12} (m / (M \times D^3)) \quad \text{式(2)} \end{aligned}$$

〔但し、 T は溶液中のトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート重量あたりに添加する種晶の個数(個/g)、 m は種晶添加重量(g)、 D は種晶の平均粒子径であり $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、 M は溶液中のトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート重量(g)、 d はトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの真比重である。〕を満たすものである。

【 0 0 3 9 】

本願発明の(C') 工程では添加した種晶を核として結晶成長が始まる。生成する β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートの結晶サイズは、式(1)及び(2)で定義される溶液中のトリスー(2, 3-エポキシ

ロピル) - イソシアヌレート重量あたりに添加する種晶の個数 (T : 個/g) によって制御される。種晶の添加量と平均粒子径によって決まる種晶の個数 (T) は、平均粒子径 $2 \sim 300 \mu\text{m}$ の種晶を用いた場合、溶液中のトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート重量あたり 10^2 個/g 以上が好ましい。種晶個数が少ないと晶析された β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの平均結晶サイズはより大きくなり、種晶の個数 (T) が多いとより平均結晶サイズの小さい β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体が晶析される。また、種晶の個数 (T) が 1×10^{10} 個/g 以上に多すぎると晶析される β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ 未満になり好ましくない。特に平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ を越える種晶を用い、種晶の個数 (T) を多くした場合、添加重量が多すぎてしまうために好ましくない。

【0040】

(C') 工程が飽和溶液を形成する温度以上に加熱せずに飽和溶液を形成する温度より $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 低い温度で維持した場合は、この温度では溶液中に微小な結晶体が生成し、後から加える種晶と共にこの結晶体も種晶として働き、種晶の個数 (T) がコントロールし難い。従って、一度飽和溶液を形成する温度以上に加熱してから、その後飽和溶液が形成される温度より $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 低い温度に冷却して種晶を添加する方が望ましい。

【0041】

(C') 工程で添加する種晶は β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート、又は β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートと α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの混合物を用いる事ができる。

【0042】

(C') 工程で種晶を添加した後、好ましくは添加した温度で $0.5 \sim 1$ 時間の攪拌を行う。

【0043】

その後 (C) 工程及び (C') 工程では、 α 型トリスー (2, 3-エポキシ

ロピル)ーイソシアヌレートが過飽和状態を維持する温度まで徐冷する。この冷却速度は $20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以内、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以内である。急冷させた場合は急激な結晶析出が起こり不純物の取り込みによる純度の低下を生ずる為に好ましくない。

【0044】

晶析した β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレート結晶体は、吸引濾過、フィルタープレス法、遠心濾過法などにより濾別される。

【0045】

(D) 工程として、濾別された β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートは、不純物や α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートが含まれるため各種有機溶媒で洗浄する事ができる。有機溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどがあるが、中でも低沸点で β 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートに対する 20°C での溶解度が $0.5\text{g}/100\text{g}$ 未満であり、且つ α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートに対する 20°C での溶解度が $0.5\text{g}/100\text{g}$ 以上の有機溶媒が好ましい。このような特徴を有する有機溶媒としてメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

【0046】

洗浄温度は $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ で行うことが出来るが、 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ が好ましい。高温例えば、 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ では溶解度が高まるため溶媒の使用量を節約できるが、引火点や沸点に近い温度での操業となる。遠心濾過機は静電気の引火による事故の恐れがあり、また安全性の高い加圧濾過機では洗浄溶媒へ溶解した α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートが、加圧ガスの通気により濾材中又はケーキ中で再析出し濾過性が低下する恐れがある。更に溶媒の予熱設備、回収溶媒から α 型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)ーイソシアヌレートが再析出しないための保温設備が必要となるなど制約がある。更に 50°C 以上では特別な熱的濾過システムが必要となる。また 5°C より低温では多量の溶媒を必要とする。

【0047】

洗浄量は温度と溶媒によって異なるが、 β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体の乾燥重量に対して0.5～10重量倍、好ましくは1～6重量倍である。洗浄方法としては濾別された β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを再度スラリー化して濾過する事も可能であり、また濾過しながら通液して洗浄する事も出来る。

【0048】

（D）工程では洗浄後、常圧又は減圧下に気流中で120～140℃の温度で乾燥を行うことが出来る。上記の減圧下とは、常圧より低い圧力下であれば種々の圧力で行う事が可能であり、例えば5～20 Torrの圧力を例示する事が出来る。また乾燥時間は2～24時間である。

【0049】

上記の120～140℃の温度は、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの融点以上の温度であり、かつ β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの融点以下の温度である。この温度で気流中で乾燥する事により、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを結晶体内部に包含する β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体は、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの部分が溶融し液体化する。この液体部分を通じて、結晶体から不純物の残留有機溶媒やエピクロルヒドリンが結晶体の外に排出される。この（D）工程の乾燥工程を通じて得られた α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートを5～15重量%の割合で結晶体内部に包含する β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体は、残留溶媒を100 ppm以下、エピクロルヒドリンを100 ppm以下に低減する事が出来る。生成物中の残留溶媒量は、結晶体内部に含有された α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが120～140℃、好ましくは125～135℃の乾燥温度で溶融し、結晶体内部に液体状の細孔を生成し、この液体状の細孔を通じて溶媒が結晶体の外に排出される事に起因する。残留溶媒を低減する為には、結晶体内部に存在する適量の α 型トリスー（2，3-エポキシプロピ

ル) - イソシアヌレートと、適切な洗浄・乾燥方法が必要と考えられる。特に平均粒子径が $20 \sim 500 \mu\text{m}$ の結晶体は、上記 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の乾燥の前後で残留溶媒量が大きく低減されるため、平均粒子径が $20 \sim 500 \mu\text{m}$ の結晶体では常圧又は減圧下に気流下で $120 \sim 140^\circ\text{C}$ での乾燥が必要である。

【0050】

結晶体内部に存在する α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有量が 2 重量%未満の場合は、結晶体内部の α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの溶融による抜け穴が少なく、生成した結晶体中に残留溶媒量が多くなる。

【0051】

また結晶体内部に存在する α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含量が 15 重量%を越えると $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の乾燥時に、結晶体内部から α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートが滲みだし粒子間のバインダーとなり塊状化を起こし好ましくない。粒子の塊状化が起こると乾燥効率が悪く、また乾燥機からの排出が困難になり、そして新たに微粉碎が必要になる為に好ましくない。

【0052】

しかし結晶体内部の α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの含有量が 2 ~ 15 重量%で乾燥温度が $120 \sim 140^\circ\text{C}$ では、結晶体粒子表面への α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートの滲みだしによる結晶体の塊状化は起こりにくい。

【0053】

また結晶体の表面又は単独に存在しアルコールに抽出される形態の α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートは 2 重量%以下が好ましい。この値が 2 重量%を越えると結晶形状や粒度分布が不均一となるため濾過性が低下したり、乾燥時に融着による粒子の塊状化現象が起こりやすい。また光硬化・熱硬化併用型一液性レジストインキ組成物とした場合には、溶媒に溶融し保存中に増粘したり、感光性プレポリマーとのからみつきを生じるため、露光後の未露光部分を洗い流す時の溶出不良となる恐れがある。

【 0 0 5 4 】

結晶体の表面又は単独に存在しアルコールに抽出される形態の α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが2重量%を多少越える場合は、メタノールなどの追加洗浄によりこの値を2重量%以下に低減することは可能であるが、この値が10～20重量%の場合は20℃のメタノールの追加洗浄量は20～40重量倍が必要となり、作業効率、メタノールの回収又は廃棄を考慮すると極めて非効率な方法である。加温したメタノールで洗浄すればメタノールの使用量を節約できるが、遠心濾過機が使用できず加圧濾過機を使用せざるを得ないが、加圧ガスの通気によりメタノールに溶解した α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが濾材やケーキ中に再析出するため濾過性が悪化する他、設備面での制約がある。

【 0 0 5 5 】

本願発明では（C）工程又は（C'）工程の晶析中に激しい攪拌、例えば超音波振動を与えると10 μ m～50 μ m、特に10 μ m～20 μ mの平均粒子径を有する結晶体が晶析される。（C）工程又は（C'）工程で得られた結晶体の平均粒子径が10～20 μ mである場合は、 α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの再溶解が起きやすく、そして（D）工程でその結晶体が持つ大きな比表面積により α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが有機溶剤による洗浄によって除去され易いために、（D）工程で得られた結晶体はその結晶体内部に含有する α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが2～5重量%と少ない。そしてその結晶体は α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの融点以下の温度、例えば40～120℃で常圧又は減圧下に気流中で乾燥を行うのみで残留溶媒を400ppm以下に低減する事ができる。この方法では α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの融点以上の温度で乾燥する方法に比べて残留溶媒の点では不十分であるが、乾燥方法を簡略化することができる。しかし、この結晶体も常圧又は減圧下に気流中で α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートの融点以上の温度（120～140℃）で乾燥する事により残留溶媒を300ppm以下に低減する事もできる。

【0056】

〈結晶体内部の α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート
の定量方法〉

（1）メタノールに抽出可能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イ
ソシアヌレートは、サンプル（結晶体）に10倍量のメタノールを加え、20℃
で20分間の攪拌を行い、メタノール中のトリスー（2，3-エポキシプロピル）
-イソシアヌレートをHPLC（高速液体クロマトグラフィー法）で定量する

【0057】

この条件で10重量%以上の値が出た場合は、処理温度を20℃から40℃に
変更して同様に測定しその値を測定値とする。

【0058】

このメタノールに抽出可能なトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシ
アヌレートは結晶体表面に存在する α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）
-イソシアヌレートである。

（2）結晶全体の α 型と β 型の比率の測定方法は、HPLCに市販の光学分割用
カラムCHIRALPAK AD（ダイセル化学工業（株）製（0.46cm径
×25cm長））を用い、溶離液としてn-ヘキサン／2-プロパノール（40
／60 v／v）、カラム温度24℃、流量1.0ml／min.の条件で行い
、試料の結晶をアセトニトリルに溶解し、さらに溶離液で希釈してHPLCに注
入し、クロマト分離させる事によって β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）
-イソシアヌレートが11.00分および16.80分に溶出し、 α 型トリス
ー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートが12.87分および14
.20分に溶出する。結晶全体の α 型と β 型の比率は、それぞれのピークの面積
比によって算出した。

【0059】

メタノールに抽出不能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシ
アヌレートは、上記（2）-（1）によって算出できる。このメタノールに抽出
する事ができない α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレー

トは、 β 型結晶体内部に存在する α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレートと考えられる。

【0060】

〈結晶体中に残存する有機溶媒の定量方法〉

結晶体中に残存する有機溶媒は、サンプル（結晶体）に20倍量のジメチルホルムアミド或いはアセトニトリルなど定量目的以外の有機溶媒を添加し、80℃で加温する事により溶解させ、ガスクロマトグラフィーによって定量する事ができる。

【0061】

〈平均粒子径及び粒度分布の測定〉

レーザー回折光散乱粒度分布測定装置で、メタノールを分散媒として湿式法で行った。平均粒子径は体積基準中位径（メディアン径）D50を用いた。

【0062】

【実施例】

実施例 1

（A）工程：攪拌装置、温度計、連続滴下装置、及び減圧下にエピクロルヒドリンと水の共沸蒸気を濃縮しエピクロルヒドリンだけを反応系に戻す装置のついたフラスコに、シアヌール酸774 g（6モル）、エピクロルヒドリン8328 g（90モル）、15.5重量%濃度のテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液213 g加えて89～120℃で5時間攪拌しながら還流する事により反応を行った。次に反応系の温度を50℃に冷却させ、攪拌しながら50重量%の水酸化ナトリウム水溶液1536 gを50℃に保ちながら100～60 Torrの減圧下、6時間反応して脱塩酸を行った。その後、生成した塩化ナトリウムを水3600 gを加えて溶解させる事で洗浄してから分液し、さらに5重量%リン酸2水素ナトリウム水溶液1200 gを加えて洗浄する事により、過剰量使用した水酸化ナトリウムを中和し、次いで4800 gの水で洗浄した。

（B）工程：反応溶液を120℃で2 Torrで乾固して得られたトリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート1600 gに、アセトニトリル1600 gを加えた。

(C') 工程：温度を 57℃ に昇温し、固形分を完全に溶解させてから 1 時間かけて 50℃ に冷却し、種晶として平均粒子径 45 μm の β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート を 11.2 g (種晶の個数 T は 1×10^5 個/g) 加えた。

【0063】

50℃ で 1 時間攪拌後、14℃ まで 4 時間で冷却して β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 結晶体を析出させ濾別した。

(D) 工程：得られた結晶体を 600 g のメタノールで洗浄し濾過を行った。

【0064】

得られたケーキは、80℃ で 5 Torr の減圧下、4 時間乾燥して 291 g の収量で β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するアセトニトリル量 1000 ppm、エピクロロヒドリン 40 ppm、エポキシ当量 100 g/eq.、加水分解性塩素が 120 ppm、メタノールで抽出可能な α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 含量が 0.5 重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能な α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 含量が 7.0 重量%であり、この結晶体は融点が 150~156℃ であり、平均粒子径が 80 μm であり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中 130℃ で 10 Torr の減圧下、ロータリーエバポレーターで 24 時間乾燥させて得られた β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 結晶体は残留アセトニトリル量が 150 ppm、エピクロロヒドリン量が 20 ppm であった。

【0065】

実施例 2

(C') 工程で種晶の平均粒径が 2.7 μm のものを使用した以外は、(A) 工程~(C') 工程まで実施例 1 と同様に行った。

【0066】

(D) 工程：得られた結晶体を 600 g のメタノールで洗浄し濾過を行った。

【0067】

得られたケーキは、80℃ で 5 Torr の減圧下、4 時間乾燥して 290 g の収量

で β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するアセトニトリル量400ppm、エピクロルヒドリン20ppm、エポキシ当量100g/eq.、加水分解性塩素が100ppm、メタノールで抽出可能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート含量が0.5重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート含量が4.0重量%であり、この結晶体は融点が150~156℃であり、平均粒子径が18 μ mであり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中130℃で10Torrの減圧下、ロータリーエバポレーターで24時間乾燥させて得られた β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体は残留アセトニトリル量が200ppm、エピクロルヒドリン量が10ppmであった。

【0068】

実施例3

（C'）工程で50℃で1時間の攪拌を行わずに、直ちに14℃まで4時間で冷却した以外は、（A）工程～（C'）工程まで実施例1と同様に行った。

【0069】

（D）工程：得られた結晶体を600gのメタノールで洗浄し濾過を行った。

【0070】

得られたケーキは、80℃で5Torrの減圧下、4時間乾燥して290gの収量で β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するアセトニトリル量1400ppm、エピクロルヒドリン50ppm、エポキシ当量101g/eq.、加水分解性塩素が150ppm、メタノールで抽出可能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート含量が0.5重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能な α 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート含量が8.5重量%であり、この結晶体は融点が149~155℃であり、平均粒子径が75 μ mであり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中130℃で10Torrの減圧下、ロータリーエバポレーターで24時間乾燥させて得られた β 型トリスー（2，3-エポキシプロピル）-イソシアヌレート結晶体は残留ア

セトニトリル量が 2 1 0 p p m、エピクロルヒドリン量が 3 0 p p mであった。

【 0 0 7 1 】

実施例 4

(A) 工程：攪拌装置、温度計、連続滴下装置、及び減圧下にエピクロルヒドリンと水の共沸蒸気を濃縮しエピクロルヒドリンだけを反応系に戻す装置のついたフラスコに、シアヌール酸 7 7 4 g (6 モル)、エピクロルヒドリン 8 3 2 8 g (9 0 モル)、1 5 . 5 重量%濃度のテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液 2 1 3 g 加えて 8 9 ~ 1 2 0 °C で 5 時間攪拌しながら還流する事により反応を行った。次に反応系の温度を 5 0 °C に冷却させ、攪拌しながら 5 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 5 3 6 g を 5 0 °C に保ちながら 1 0 0 ~ 6 0 Torr の減圧下、6 時間反応して脱塩酸を行った。その後、生成した塩化ナトリウムを水 3 6 0 0 g を加えて溶解させる事で洗浄してから分液し、さらに 5 重量%リン酸 2 水素ナトリウム水溶液 1 2 0 0 g を加えて洗浄する事により、過剰量使用した水酸化ナトリウムを中和し、次いで 4 8 0 0 g の水で洗浄した。

(B) 工程：反応溶液を 1 2 0 °C で 2 Torr で乾固して得られたトリスー (2, 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート 1 6 0 0 g に、トルエン 6 4 0 0 g を加えた。

(C) 工程：温度を 1 1 0 °C に昇温し、固形分を完全に溶解させてから 1 時間かけて 1 0 0 °C に冷却し、種晶として平均粒子径 4 5 μ m の β 型トリスー (2, 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレートを 1 1 . 2 g (種晶の個数 T は 1×10^5 個/g) 加えた。1 0 0 °C で 1 時間攪拌後、6 5 °C まで 2 時間で冷却して β 型トリスー (2, 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体を析出させ濾別した。

【 0 0 7 2 】

(D) 工程：得られた結晶体を 6 0 0 g のメタノールで洗浄し濾過を行った。

【 0 0 7 3 】

得られたケーキは、8 0 °C で 5 Torr の減圧下、4 時間乾燥して 2 9 4 g の収量で β 型トリスー (2, 3 - エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するトルエン量 1 1 0 0 p p m、エピクロルヒド

リン 4 0 p p m、エポキシ当量 1 0 0 g / e q.、加水分解性塩素が 2 1 0 p p m、メタノールで抽出可能な α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート含量が 0. 5 重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能な α 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート含量が 7. 0 重量%であり、この結晶体は融点が 1 5 0 ~ 1 5 6 °C であり、平均粒子径が 5 5 μ m であり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中 1 3 0 °C で 1 0 Torr の減圧下、ロータリーエバポレーターで 2 4 時間乾燥させて得られた β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート結晶体は残留トルエン量が 1 3 0 p p m、エピクロルヒドリン量が 2 0 p p m であった。

【 0 0 7 4 】

実施例 5

(A) 工程：攪拌装置、温度計、連続滴下装置、及び減圧下にエピクロルヒドリンと水の共沸蒸気を濃縮しエピクロルヒドリンだけを反応系に戻す装置のついたフラスコに、シアヌール酸 7 7 4 g (6 モル)、エピクロルヒドリン 8 3 2 8 g (9 0 モル)、1 5. 5 重量%濃度のテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液 2 1 3 g 加えて 8 9 ~ 1 2 0 °C で 5 時間攪拌しながら還流する事により反応を行った。次に反応系の温度を 5 0 °C に冷却させ、攪拌しながら 5 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 5 3 6 g を 5 0 °C に保ちながら 1 0 0 ~ 6 0 Torr の減圧下、6 時間反応して脱塩酸を行った。その後、生成した塩化ナトリウムを水 3 6 0 0 g を加えて溶解させる事で洗浄してから分液し、さらに 5 重量%リン酸 2 水素ナトリウム水溶液 1 2 0 0 g を加えて洗浄する事により、過剰量使用した水酸化ナトリウムを中和し、次いで 4 8 0 0 g の水で洗浄した。

(B) 工程：反応溶液を 1 2 0 °C で 2 Torr で乾固して得られたトリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレート 1 6 0 0 g に、ジオキサン 1 6 0 0 g を加えた。

(C') 工程：温度を 7 5 °C に昇温し、固形分を完全に溶解させてから 1 時間かけて 6 5 °C に冷却し、種晶として平均粒子径 4 5 μ m の β 型トリスー (2, 3-エポキシプロピル) - イソシアヌレートを 1 1. 2 g (種晶の個数 T は $1 \times 1 0^5$ 個 / g) 加えた。

【0075】

75℃で1時間攪拌後、30℃まで4時間で冷却してβ型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体を析出させ濾別した。

（D）工程：得られた結晶体を600gのメタノールで洗浄し濾過を行った。

【0076】

得られたケーキは、80℃で5Torrの減圧下、4時間乾燥して296gの収量でβ型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するジオキサン量1000ppm、エピクロルヒドリン40ppm、エポキシ当量101g/eq.、加水分解性塩素が150ppm、メタノールで抽出可能なα型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート含量が0.5重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能なα型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート含量が7.0重量%であり、この結晶体は融点が150～156℃であり、平均粒子径が70μmであり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中130℃で10Torrの減圧下、ロータリーエバポレーターで24時間乾燥させて得られたβ型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体は残留ジオキサン量が120ppm、エピクロルヒドリン量が20ppmであった。

【0077】

実施例6

（A）工程：攪拌装置、温度計、連続滴下装置、及び減圧下にエピクロルヒドリンと水の共沸蒸気を濃縮しエピクロルヒドリンだけを反応系に戻す装置のついたフラスコに、シアヌール酸774g（6モル）、エピクロルヒドリン8328g（90モル）、15.5重量%濃度のテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液213g加えて89～120℃で5時間攪拌しながら還流する事により反応を行った。次に反応系の温度を50℃に冷却させ、攪拌しながら50重量%の水酸化ナトリウム水溶液1536gを50℃に保ちながら100～60Torrの減圧下、6時間反応して脱塩酸を行った。その後、生成した塩化ナトリウムを水3600gを加えて溶解させる事で洗浄してから分液し、さらに5重量%リン酸2水素ナトリウム水溶液1200gを加えて洗浄する事により、過剰量使用した水酸化

ナトリウムを中和し、次いで4800gの水で洗浄した。

(B) 工程：反応溶液を120℃で2Torrで乾固して得られたトリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート1600gに、アセトニトリル1600gを加えた。

(C') 工程：温度を75℃に昇温し、固形分を完全に溶解させてから、14℃まで7時間で冷却してβ型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体を析出させ濾別した。

(E) 工程：得られた結晶体を600gのメタノールで洗浄し濾過を行った。

【0078】

得られたケーキは、80℃で5Torrの減圧下、4時間乾燥して288gの収量でβ型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体が得られた。得られた結晶体は、残留するアセトニトリル量1000ppm、エピクロロヒドリン60ppm、エポキシ当量102g/eq.、加水分解性塩素が240ppm、メタノールで抽出可能なα型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート含量が0.5重量%、結晶体内部に包含されメタノールで抽出不能なα型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート含量が9.0重量%であり、この結晶体は融点が149~156℃であり、平均粒子径が60μmであり、白色結晶であった。さらに、この結晶を窒素気流中130℃で10Torrの減圧下、ロータリーエバポレーターで24時間乾燥させて得られたβ型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート結晶体は残留アセトニトリル量が220ppm、エピクロロヒドリン量が40ppmであった。

【0079】

【発明の効果】

本願発明は、反応液中のエピクロロヒドリンを一旦留去後の所望の溶媒で置き換えてから再結晶させるために、エピクロロヒドリンの様な加水分解性塩素の影響がほとんどない。また、残留する再結晶溶媒も低減する事が出来る。

【0080】

反応液を晶析後、濾過して得られた濾液は、α型トリスー(2, 3-エポキシプロピル)-イソシアヌレートを高濃度に含む。α型とβ型の比率変動が許容で

きる用途のトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（2）の製造目的に対しては、濾液を次に製造バッチのA工程に戻す事が可能である。また濾液のエピクロルヒドリンの大部分を蒸留回収して、 α 型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートとエピクロルヒドリンなどの混合液を蒸留釜残として焼却処理などの廃棄処理しても良い。廃棄処理する場合はエピクロルヒドリンを留去しすぎると、室温で釜残全体が固体化して取り扱い困難となるため、通常は釜残全体が室温で液状またはスラリー化が可能な範囲の量のエピクロルヒドリンを残さざるを得ない。

【0081】

しかし、塩素化合物を多く含むものは焼却処理する際に、設備の腐食やダイオキシンの発生など好ましくない。本願発明のようにエピクロルヒドリンを晶析前に留去しておけば塩素を殆ど含まない釜残液またはスラリーが得られ焼却処理が容易となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残留有機溶媒が極めて低いトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体の製造方法を提供する。

【解決手段】 α 型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを2～15重量%の割合で結晶体内部に包含する β 型トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレート結晶体の製造方法は、トリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを含有する反応溶液を得る（A）工程、反応溶液からエピクロルヒドリンを除去して、得られたトリスー（2，3－エポキシプロピル）－イソシアヌレートを溶媒に溶解する（B）工程、得られた液状物を徐冷して濾過し結晶体を得る（C）工程、及び結晶体を洗浄及び乾燥する（D）工程からなる。そして（C）工程は、得られた液状物に種晶を加え徐冷して濾過し結晶体を得る（C'）工程に置き換えることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名 日産化学工業株式会社